

540.9

L12e

Ladenburg

wickelung

der chemie

in der

letzten

20 jahre

UNIVERSITY OF ILLINOIS  
LIBRARY

Class

Book

Volume

540.9

L12e

REMOTE STORAGE

Je 05-10M

The person charging this material is responsible for its return to the library from which it was withdrawn on or before the **Latest Date** stamped below.

**Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University.**

To renew call Telephone Center, 333-8400

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY AT URBANA-CHAMPAIGN

JAN 04 1983

REN



Digitized by the Internet Archive  
in 2016

Die  
**Entwicklung der Chemie**

in den letzten zwanzig Jahren.

Von

**A. LADENBURG.**

---

**Sonderausgabe**

aus der

**Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.**

Herausgegeben von Prof. Dr. FELIX B. AHRENS.

Band V. *#2*

---

STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1900.





Ueberblickt man die Entwicklung der Chemie in den letzten 15 bis 20 Jahren, so ist sie charakterisiert durch das immer stärkere Hervortreten der physikalischen oder, wie manche sagen, allgemeinen Chemie, die sich aus kleinen Anfängen zu einer Wissenschaft ersten Ranges ausgebildet hat. Naturgemäss haben dazu vornehmlich die hervorragenden Naturforscher, wie Horstmann, Gibbs, van der Waals und besonders van't Hoff beigetragen, welche sich ausschliesslich diesem Gebiete widmeten und durch ihre Gedanken und Entdeckungen diesen Aufschwung bewirkten. Andererseits ist aber nicht zu leugnen, dass derselbe nicht zufällig mit dem Erscheinen des grossen Lehrbuches der allgemeinen Chemie von Ostwald zusammenfällt, sondern dass dieses, welches zum ersten Male mit Erfolg versucht, ein vollständiges Bild des bis dahin auf diesem Gebiete Geleisteten zu geben, in ganz aussergewöhnlicher Weise den Forschungstrieb erregte und förderte. Auch die Begründung der Zeitschrift für physikalische Chemie durch Ostwald und van't Hoff, bei der alle bedeutenderen Forscher auf diesem Gebiete als Mitarbeiter thätig sind, hat sehr fördernd gewirkt, so dass dieses Journal den besten Zeitschriften in unserer Wissenschaft als durchaus gleichwertig an die Seite gestellt werden muss.

---

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung muss als eine Fortsetzung meiner „Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren“ (2. Aufl. Braunschweig 1887) betrachtet werden. Vielfach musste deshalb auf diese verwiesen werden. Zur Erleichterung des Lesers habe ich aber Einiges von dort hier wiederholt.

Wenn wir nun auf den Gegenstand selbst eingehen, so bespreche ich zunächst das Massenwirkungsgesetz, dem, wie es scheint, eine immer grösser werdende Rolle zu spielen bestimmt ist. Bahnbrechend für diese Forschungen ist eine Untersuchung von Guldberg und Waage<sup>1)</sup>. Hier wird statt des von Berthollet benützten Begriffs der chemischen Masse der der aktiven Masse eingeführt, worunter die in der Volumeinheit enthaltene Menge eines Stoffes verstanden wird. Die Kraft aber, mit welcher zwei Stoffe aufeinander einwirken, ist gleich dem Produkt ihrer aktiven Massen multipliziert mit dem Affinitätskoeffizienten. Letzterer ist eine von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängige Grösse<sup>2)</sup>.

Wenn in einem chemischen Prozess die Substanzen A und B in A' und B' umgesetzt werden, und umgekehrt A' und B' sich in A und B umsetzen lassen, so tritt Gleichgewicht ein, wenn die zwischen A und B wirkende Kraft der zwischen A' und B' wirkenden gleich ist. Bezeichnet man die aktiven Massen von A und B mit p und q, die von A' und B' mit p' und q', sind ferner K und K' die Affinitätskoeffizienten, so gilt für das Gleichgewicht die Gleichung:

$$K p q = K' p' q'.$$

Zur Anwendung dieser Gleichung ist es zweckmässig, statt der aktiven Massen p, q, p', q' die entsprechende Anzahl Moleküle, d. h. also die Quotienten aus Molekulargewicht in die aktiven Massen zu benützen.

Vielfach wurde dieses „Gesetz der chemischen Massenwirkung“ geprüft, und fast stets war der thatsächliche Befund damit in Uebereinstimmung. In dieser Hinsicht muss hier zuerst an die schon 1861 und 1862, also schon mehrere Jahre vor der Untersuchung von Guldberg und Waage ausgeführten Arbeit von Berthelot und Péan de Saint-Giles<sup>3)</sup> über die Esterbildung erinnert werden. Hier wurde namentlich die Grenze der Esterbildung und die Geschwindigkeit der Reaktion studiert. Die gefundenen Zahlenwerte stehen den theoretisch berechneten genügend nahe. Fortgesetzt und erweitert wurden diese Versuche durch Menschutkin<sup>4)</sup>, der die Esterbildung in der genannten Richtung für die verschiedensten Alkohole und Säuren geprüft hat und

1) *Études sur les affinités chimiques*. Christiania 1867. Ins Deutsche übersetzt von R. A. Begg in Ostwalds Klassikern.

2) Vergl. van't Hoff, *Ber. d. d. chem. Ges.* **10**, 669 u. *Études de dynamique chimique*, Amsterdam 1884.

3) *Ann. Chim. Phys.* (3) **65**, 385; **66**, 5; **68**, 225.

4) *Ann. Chem. Pharm.* **195**, 334 u. **197**, 193.



so einen wichtigen Beitrag lieferte zu dem verschiedenen Verhalten von Körpern verschiedener Struktur. Weiter gehören hierher die ausgedehnten und interessanten thermochemischen Arbeiten von Thomsen<sup>1)</sup> und die volumchemischen Studien von Ostwald<sup>2)</sup>, welche nicht nur die Theorie bestätigten, sondern auch erweiterten. Dieselben beziehen sich hauptsächlich auf die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen. Hier wird der Begriff Avidität eingeführt, welcher etwa dem entspricht, was man früher weniger scharf als Stärke der Säuren und Basen zu bezeichnen pflegte. Man versteht darunter das Teilungsverhältnis zweier Körper zwischen einem dritten, dessen Menge zur vollständigen Sättigung der zwei ersten nicht genügt. Dabei wird gezeigt, dass die Avidität der Wurzel aus dem Verhältnis der Affinitätskoeffizienten gleich ist.

Neben dem chemischen Gleichgewicht spielt die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr wichtige Rolle. Der Begriff derselben wurde von Wilhelmy schon 1850 eingeführt, der in einer sehr interessanten Arbeit<sup>3)</sup> über die Umwandlung des Rohrzuckers zeigte, dass die Menge des in einem Zeitelement invertierten Zuckers der vorhandenen Menge Zucker proportional ist. Ein Fall ähnlicher Art, die Reduktion des Permanganats durch Oxalsäure, ist von Harcourt und Esson behandelt und dabei gezeigt worden, dass dasselbe Gesetz auch hier gilt<sup>4)</sup>, und später erhielten sie ähnliche Resultate bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Jodwasserstoffsäure<sup>5)</sup>.

Wichtig sind ferner die Untersuchungen von Horstmann<sup>6)</sup> über die unvollständige Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, die von G. Wiedemann<sup>7)</sup> über die partielle Zersetzung von Eisenoxydsalzen durch Wasser, sowie die von Jelett<sup>8)</sup> über die Teilungsverhältnisse von Säuren zwischen zwei Alkaloiden, welche er durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ermittelte. Auf alle diese und ähnliche Arbeiten kann hier nicht näher eingegangen werden<sup>9)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 138, 65 u. thermochem. Untersuchungen I.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 16, 385; 18, 328; 19, 468; 25, 1. Wiedem. Ann. 2, 429 u. 671.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 81, 413 u. 499.

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 1866, 193.

<sup>5)</sup> Phil. Trans. 1867, 117.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 190, 228.

<sup>7)</sup> Wiedem. Ann. 5, 45.

<sup>8)</sup> Trans. Irish. Acad. 25, 371.

<sup>9)</sup> Vergl. Art. Affinität von E. Wiedemann in Ladenburgs Handwörterbuch d. Chemie I, 114.

Dagegen sollen hier neuere Arbeiten, das chemische Gleichgewicht betreffend, eingehender besprochen werden.

Eine bestimmende Anregung und Richtung haben diese Studien durch die Aufstellung der Phasentheorie erhalten, welche wir Gibbs verdanken<sup>1)</sup>. Die von ihm entwickelte und von ihm und später auch von van der Waals<sup>2)</sup> bewiesene Phasenregel lautet: Vollständiges Gleichgewicht findet nur statt, wenn die Zahl der vorhandenen „Phasen“ die der vorhandenen „unabhängigen Bestandteile“ um eins übertrifft.

Unter „unabhängigen Bestandteilen“ versteht man alle diejenigen chemischen Elemente, deren Menge unabhängig gewählt werden kann<sup>3)</sup>. Salmiak enthält also nur einen solchen, als welchen man N, H oder Cl wählen kann. Setzt man Ammoniak oder Salzsäure im Ueberschuss hinzu, so hat man zwei unabhängige Bestandteile. Das Calciumcarbonat hat über seiner Dissociationstemperatur zwei unabhängige Bestandteile, z. B. Ca und C, denn durch Ca allein lässt sich die Zusammensetzung der zwei festen Phasen, die  $\text{CaCO}_3$  und CaO sind, nicht feststellen. Daher kommt es, dass beim Salmiak bei zwei Phasen, beim Calcit bei drei Phasen vollständiges heterogenes Gleichgewicht stattfindet.

„Phasen“ sind homogene Bestandteile eines heterogenen Komplexes. Jeder Aggregatzustand bildet also mindestens eine Phase, im flüssigen und festen Zustande können auch zwei und mehr Phasen nebeneinander bestehen, während ein noch so komplexes Gas immer nur eine Phase darstellt. — Vollständiges Gleichgewicht ist ein Zustand, der nur von der Temperatur abhängt und durch einen bestimmten Druck definiert wird.

Hat man  $n + 2$  Phasen und nur  $n$  unabhängige Bestandteile, so findet nur in singulären Punkten, d. h. bei bestimmter Temperatur (multiple Punkte, Uebergangstemperaturen, Umwandlungstemperaturen) Gleichgewicht statt; hat man ebensoviele Phasen wie Bestandteile, so ist nur unvollständiges Gleichgewicht vorhanden, d. h. jeder Temperatur entsprechen eine Reihe von Drucken.

Diese Phasenregel hat vielfache Anwendung gefunden, wie

---

<sup>1)</sup> Transactions Connecticut Academy 3, 108 u. 343, 1876. Deutsche Uebersetzung von W. Ostwald, Leipzig 1892.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. Chim. 6, 265, mitgeteilt von Roozeboom.

<sup>3)</sup> Ich folge hier der Darstellung von Planck (s. Artikel Thermochemie in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie 11, 636).

namentlich durch Roozeboom gezeigt wurde<sup>1)</sup>. Er hat den Zusammenhang der Aggregatzustände, das Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd, die Hydrate des Eisenchlorides etc. untersucht. Ferner gestattet die Phasenregel Anwendung auf die Dissociationserscheinungen, auf den Uebergang der allotropen Modifikationen ineinander u. s. f.<sup>2)</sup>.

Vielleicht wichtiger noch als die Phasenregel, deren Bedeutung von manchen übertrieben wird, da sie doch nur ein Schema für die Darstellung heterogenen Gleichgewichtes liefert, sind die Theorien der übereinstimmenden Zustände von van der Waals<sup>3)</sup> und die der Lösungen von van't Hoff<sup>4)</sup>. Van der Waals erreicht dadurch einen wesentlichen Fortschritt, dass er die Zustandsgleichung der Gase, wie sie sich nach dem Boyle-Mariotteschen und dem Henry-Gay-Lussacschen Gesetze ergibt:

$$p v = R T$$

in die folgende verändert:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T,$$

wo a und b Konstanten bedeuten, welche dem nicht völlig zu vernachlässigenden Volum der Moleküle (b ist gleich dem Vierfachen desselben) und der Kohäsion der Gase Rechnung tragen.

Diese van der Waalssche Gleichung entspricht nicht nur dem Verhalten der Gase namentlich im komprimierten Zustand weit besser als die ursprüngliche, sie gestattet auch ohne weiteres eine Anwendung auf Flüssigkeiten. Da sich ferner in verhältnismässig einfacher Weise die Konstanten a und b durch die kritischen Daten (Volum, Druck und Temperatur) oder durch das Verhalten der Gase bei hohem Druck bestimmen lassen, so gibt die van der Waalssche Zustandsgleichung ein Mittel, das gesamte Verhalten aller homogenen flüssigen und gasförmigen Substanzen gegenüber Aenderungen des Druckes, der Temperatur und des Volums zum Ausdruck zu bringen, und darf daher

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. 2, 449, 513; 4, 31; 5, 198; 10, 477. Rec. Trav. Chim. 4 ff.

<sup>2)</sup> Vergl. die Zusammenstellungen von Meyerhoffer, Leipzig 1893, von Bancroft, Leipzig 1897. Ueber das Gleichgewicht kondensierter Systeme s. p. 47.

<sup>3)</sup> Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsche Uebersetzung von Roth 1881.

<sup>4)</sup> Lois de l'équilibre chimique dans l'état diloué ou dissous. Stockholm 1886, im Auszuge Zeitschrift f. phys. Chem. 1, 481.

eine fundamentale Bedeutung beanspruchen. Ihre Richtigkeit ist namentlich von Young<sup>1)</sup> geprüft worden.

Die Theorie der Lösungen beruht auf Vorstellungen, welche durch die bekannten Versuche von Pfeffer<sup>2)</sup> sich ergeben haben, während diese selbst erst durch die Entdeckung der halbdurchlässigen Membranen von Traube<sup>3)</sup> möglich wurden.

Indem van't Hoff den osmotischen Druck durch die Stöße der gelösten Moleküle auf die Wände erklärt, gelangt er zu einem Vergleiche zwischen gelöstem und gasförmigem Zustande. Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Henry-Gay-Lussac, ebenso wie Avogadros grundlegende Hypothese können jetzt ohne weiteres auf Lösungen angewandt werden, und so wird mit einem Schlage dieses Gebiet, das bis dahin zu den dunkelsten der ganzen Chemie gehörte, der Forschung vollständig zugänglich, wodurch unmittelbar grosse, für das Gesamtgebiet der Chemie verwertbare Erfolge erzielt werden.

Jetzt erst finden die wichtigen Beziehungen zwischen Schmelzpunkts- und Dampfdruckerniedrigung, respektive Siedepunktserhöhung einerseits und dem Molekulargewicht der gelösten Substanz andererseits, welche namentlich von Raoult experimentell festgestellt und formuliert wurden<sup>4)</sup>, ihre theoretische Deutung. Schon dadurch und ferner infolge von Verbesserungen und Vereinfachungen, welche die Raoult'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung erfuhr<sup>5)</sup>, fand dieselbe sehr bald Eingang, und ihre Resultate, namentlich die aus Gefrierpunktserniedrigung, gelten für ebenso sicher, wie die aus der Dampfdrucke.

Uebrigens hatte schon Raoult hervorgehoben, dass namentlich wässerige Lösungen von Salzen und Säuren seinen Regeln nicht entsprechen und stets zu niedrige Molekulargewichte liefern, welche die Hälfte bis ein Drittel des Wertes erreichen können, der als der normale betrachtet werden muss. Dafür fehlte zunächst jede Erklärung, so dass dadurch der Geltungsbezirk der van't Hoff'schen Theorie in Frage

---

<sup>1)</sup> Phil. Magazine **33**, 154 u. **34**, 505.

<sup>2)</sup> Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

<sup>3)</sup> Archiv f. Anat. u. Phys. 1867, p. 87.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. (6) **2**, 66, 99; **8**, 289 u. 317; **20**, 297. Comptes rend. **87**, 167. Zeitschrift f. phys. Chem. **9**, 343 etc. Die Litteratur der Vorgänger Raoult's findet sich sehr vollständig in Ostwald's Allgemeiner Chemie **1**, 705 u. 741.

<sup>5)</sup> Vergl. namentlich Beckmann, Zeitschrift f. phys. Chem. **2**, 638; **4**, 532; **8**, 223; **18**, 473 etc.



gestellt schien. Die vorhandene Schwierigkeit ward analog wie bei den abnormen Dampfdichten gehoben (vergl. Vorträge p. 325).

Ganz ähnlich wie Cannizzaro, Kekulé und Kopp die Frage damals lösten, ging auch Arrhenius vor.

Seine im Jahre 1887 aufgestellte Hypothese<sup>1)</sup> setzt den Zustand als thatsächlich existierend voraus, der bestehen muss, um eine Uebereinstimmung zu erzielen zwischen der van't Hoff'schen Theorie und den aus den Raoult'schen Regeln sich ergebenden Zahlen. Er weist darauf hin, dass gerade diejenigen Lösungen mit der Theorie nicht übereinstimmende Zahlen liefern, welche Elektrolyte sind, also durch den elektrischen Strom in ihre Ionen zerfallen. Er setzt nun voraus, dass die Ionenbildung nicht durch den Strom erst entsteht, sondern schon bei der Auflösung, dass diese also mit einer mehr oder weniger vollständigen (elektrolytischen) Dissociation verbunden ist, deren Grad namentlich von der Verdünnung abhängt. Sehr bald ergaben sich verschiedene Methoden zur Bestimmung dieses Dissociationsgrades, wie von Arrhenius<sup>2)</sup> selbst, aber auch von Planck<sup>3)</sup>, Ostwald<sup>4)</sup> u. a. gezeigt wurde, welche, was sehr wichtig ist, untereinander übereinstimmende Resultate geben.

Die Arrheniussche Hypothese fand, wie das nicht anders zu erwarten war, sehr viele Gegner. Die Annahme, dass eine wässrige Kochsalzlösung freie Natrium- und Chlor-Ionen enthalte, die doch nichts anderes als elektrisch geladene Atome sind und sich wie freie Moleküle verhalten, musste bei den Chemikern auf Widerstand stossen, da sie zunächst der Anschauung widersprach und dadurch etwas Metaphysisches enthielt. Auch das Verständnis mancher früher einfach scheinenden Reaktionen, wie z. B. die Zerlegung des Wassers durch Alkalimetalle, ward sehr erschwert<sup>5)</sup>, da hiebei doch keine Verbindung mit Sauerstoff angenommen werden kann, andererseits aber auch kaum eine Verdrängung von H-Ionen durch Na-Ionen. Allein was bedeuten derartige Bedenken gegen die grossen Vorzüge, welche die Annahme der elektro-

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. **1**, 631. Als Vorgänger Arrhenius' sind Clausius (Pogg. Ann. **101**, 138) und Helmholtz (Wiedem. Ann. **11**, 737) zu nennen. Gleichzeitig mit Arrhenius hat auch Planck (Zeitschrift f. phys. Chem. **1**, 577) den Gedanken der Dissociation der Salze in wässriger Lösung klar ausgesprochen.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. **2**, 491.

<sup>3)</sup> Wiedem. Ann. **34**, 139.

<sup>4)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. **2**, 36 u. 270.

<sup>5)</sup> Vergl. übrigens Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. **2**, 989.

lytischen Dissociationstheorie gewährt. Eine ganze Reihe sonst unerklärlicher Thatsachen findet dadurch eine befriedigende Erklärung. Das sogenannte Gesetz der Thermoneutralität von Hess<sup>1)</sup>, welches durch die berühmten Untersuchungen von Thomson<sup>2)</sup> und von Berthelot<sup>3)</sup> wenigstens teilweise Bestätigung gefunden hat, steht in voller Uebereinstimmung mit der Ionentheorie, ebenso wie die Ausnahmen von demselben, die bei unvollständiger Dissociation stattfinden müssen, während ohne diese Theorie die betreffenden Thatsachen ein unverständliches Rätsel darstellen<sup>4)</sup>.

Aehnlich steht es mit der Identität der Neutralisationswärme ein und derselben Base mit verschiedenen Säuren und vice-versa, ferner mit dem Oudemans<sup>5)</sup>-Landoltschen<sup>6)</sup> Gesetz, wonach die Salze optisch aktiver Alkaloide und ebenso die der optisch aktiven Säuren gleiche Drehung bei äquivalenter Konzentration zeigen, mit dem magnetischen Drehungsvermögen<sup>7)</sup> und dem Atommagnetismus<sup>8)</sup>. Auch der Satz, wonach die Spektren verdünnter Lösungen verschiedener Salze mit gleichfarbigem Ion identisch sind<sup>9)</sup>, ebenso wie der<sup>10)</sup>, wonach das molekulare Brechungsvermögen der in wässriger Lösung befindlichen Salze eine additive Eigenschaft ist, finden so ihre Erledigung. Die wichtigste Thatsache dieser Art ist aber vielleicht die Proportionalität zwischen Leitvermögen und Affinitätsgrössen bei Säuren<sup>11)</sup> und der Nachweis, dass der Dissociationsgrad, sowohl aus dem elektrischen Leitvermögen wie aus Gefrierpunktserniedrigungen berechnet, zu sehr nahe gleichen Resultaten führt, wie das Arrhenius<sup>12)</sup> gezeigt hat. Unter diesen Umständen kann man über die Berechtigung von Arrhenius' Hypothese nicht zweifelhaft sein.

Diese Theorie der Ionisation, wie sie jetzt vielfach genannt wird,

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 52, 79.

<sup>2)</sup> Thermochem. Unters. 1, 63.

<sup>3)</sup> Ann. chim. (5) 6, 325.

<sup>4)</sup> Vergl. L. Meyer, Zeitschrift f. phys. Chem. 1, 134.

<sup>5)</sup> Wiedem. Beibl. 9, 635.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1073.

<sup>7)</sup> Jahn, Wiedem. Ann. 43, 280.

<sup>8)</sup> E. Wiedemann, in Ladenburgs Handwörterbuch 7, 31.

<sup>9)</sup> Ostwald, Zeitschrift f. phys. Chem. 9, 579.

<sup>10)</sup> Gladstone, Phil. Trans. 1868. Kannonikof, Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, 339.

<sup>11)</sup> Arrhenius, Bihang Svenska Akad. 8, Nr. 13, 1884. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 30, 93.

<sup>12)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. 1, 631; 2, 491.



führt uns unmittelbar zur Elektrochemie, die einen noch vor 20 Jahren ungeahnten Aufschwung genommen hat und heute zu einem selbständigen Wissenszweig ausgebaut ist, der zu stets neuen wissenschaftlichen und praktischen Erfolgen führt. Der Enthusiasmus, mit dem die Entdeckung des galvanischen Stromes und der Voltaschen Säule begrüsst und wie er an anderem Orte geschildert wurde (vergl. Vorträge p. 73), war, wie wir heute wissen, durchaus berechtigt, und wenn auch auf die grossen Entdeckungen eines Ritter, Davy, Berzelius und Faraday eine Ernüchterung folgte, wenn auch jahrzehntelang dieses Gebiet brach lag, so hat sich doch die Ansicht derjenigen bewährt, welche glaubten, dass hier noch ungeahnte Schätze liegen, die einst gehoben würden.

Die neuere Elektrochemie knüpft unmittelbar an jene älteren Entdeckungen und die jetzt erst völlig verstandenen wichtigen Untersuchungen von Hittorf und Kohlrausch an und führt schrittweise zu neuen Entdeckungen.

In erster Linie seien hier die Accumulatoren erwähnt, ohne die eine wirksame Ausnützung der Elektrizität kaum möglich wäre und die eine sehr allgemeine Verwendung gefunden haben. Ihre Einführung beruht auf der von Ritter entdeckten Polarisation<sup>1)</sup> und den sehr eingehenden Arbeiten Plantés, die bis in das Jahr 1859 zurückreichen<sup>2)</sup>. Planté hat schon sehr starke sogenannte sekundäre Ketten konstruiert, die später wesentlich durch Faure verbessert wurden<sup>3)</sup>.

Erwähnenswert ist auch die Konstruktion des Kapillarelektrometers durch Lippmann<sup>4)</sup>, das auf der Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers durch die Polarisation gegründet ist.

Von grosser Wichtigkeit ist die Theorie der Voltaschen Säule, die wir Nernst<sup>5)</sup> verdanken. Sie beruht auf der Theorie der Diffusion, die dieser Forscher aufstellte, und auf dem aus van't Hoff's Lösungstheorie (s. o.) abgeleiteten Begriff der Lösungstension. So entwickelt Nernst auch die Theorie der Konzentrationsketten, wobei er zu den gleichen Ergebnissen gelangt wie Helmholtz<sup>6)</sup>, der diese schon auf thermodynamischem Wege gefunden hatte.

---

<sup>1)</sup> Voigts Magazin 6, 105. Vergl. auch Gautherot Sue, Hist. du Galvanisme 2, 209.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 49, 402; 50, 640. Recherches sur l'électricité, Paris 1879.

<sup>3)</sup> D. R. P. 1881.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 149, 546, 1873.

<sup>5)</sup> Zeitschrift f. phys. Chem. 2, 613 (1888); 4, 129.

<sup>6)</sup> Sitzungsber. Berl. Akad. 1877.

Diese Dinge können übrigens hier nur andeutungsweise behandelt werden, da sie eigentlich mehr in das Gebiet der Physik gehören.

Kehren wir auf uns näherliegende Gegenstände zurück, so soll hier zunächst des Fortschrittes gedacht werden, den die analytische Chemie durch die Anwendung der Elektrolyse gemacht hat. Diese ist sehr alt, und schon Cruikshank hat 1801 eine solche Verwertung vorausgesagt<sup>1)</sup>. Zunächst hat aber nur die qualitative Analyse davon Nutzen gezogen<sup>2)</sup>. Später hat Magnus darauf hingewiesen, dass gerade die quantitative Analyse, d. h. die Trennung der Metalle durch Elektrolyse, möglich sein müsse<sup>3)</sup>, und derartige Versuche sind auch von Gibbs<sup>4)</sup> und von Luckow<sup>5)</sup> gemacht worden. Später haben Classen<sup>6)</sup>, Miller und Kiliani<sup>7)</sup>, Smith<sup>8)</sup>, Vortmann<sup>9)</sup> u. a. die mannigfache Verwertung der Elektrolyse für die quantitative Analyse dargethan und Classen hat die Form angegeben, in der meist der Versuch ausgeführt wird. Die hohe Bedeutung der elektromotorischen Kraft bei solchen Trennungen ist aber zuerst von Kiliani<sup>10)</sup> erkannt worden.

Vielleicht noch wichtiger sind die Anwendungen der Elektrolyse in der Metallurgie. Nach den weit zurückliegenden Arbeiten Davys (Vorträge p. 76) waren es namentlich die Arbeiten Bunsens<sup>11)</sup>, die er teils allein, teils mit Matthiesen veröffentlichte, welche einen wesentlichen Fortschritt bewirkten. Die erste technische Verwendung aber fand die Elektrolyse in der Entdeckung der Galvanoplastik durch Jacobi und Spencer im Jahre 1839, die übrigens auf einer 1836 von De la Rive gemachten Beobachtung beruht.

<sup>1)</sup> Nichols. Journ. phil. 4, 254.

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. Davy, Gilb. Ann. 4, 364 u. 7, 103; Becquerel, Mém. de l'Acad. 10, 284; Fischer, Gilb. Ann. 42, 92; Gaultier de Claubry, Journ. Pharm. Chim. (3) 17, 125; Niklès, Jahresber. 1862, 610; Becquerel, Ann. Chim. Phys. 43, 380, (1830).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. Phys. 102, 1.

<sup>4)</sup> Zeitschrift f. anal. Chem. 3, 334.

<sup>5)</sup> Dinglers Polyt. Jour. 177, 231; 178, 42.

<sup>6)</sup> Handbuch der Elektrolyse, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 163 u. 2060.

<sup>7)</sup> Lehrbuch der anal. Chem. München.

<sup>8)</sup> J. Amer. Soc. 1894 u. 1895; Elektrochem. Zeitschrift 1, 186 u. 290, 313; Zeitschrift f. anorg. Chem. 4, 5 u. 6.

<sup>9)</sup> Elektrochem. Zeitschrift 1, 138; Monatshefte 14, 536.

<sup>10)</sup> Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift 1883.

<sup>11)</sup> Ann. d. Chem. 82, 137; Pogg. Ann. 91, 619; 92, 648; Ann. d. Chem. 94, 107 etc.

Die technische Metallgewinnung wurde erst nach der Erfindung der Dynamomaschine 1872 möglich; diese wurde dann alsbald zur Abscheidung des Kupfers aus Lösungen (in der norddeutschen Affinerie in Hamburg) benützt. Später wurden auch andere Metalle, wie Zink, Magnesium, Silber, Gold u. s. w., elektrolytisch gewonnen. Von hervorragender Bedeutung wurde die Gewinnung des Aluminiums auf elektrischem Wege, welches zuerst Bunsen <sup>1)</sup> auf diese Art dargestellt hatte. Freilich ist die technische Methode von Héroult <sup>2)</sup> insofern von der Bunsens verschieden, als nicht geschmolzene Doppelchloride des Metalls, sondern Aluminiumoxyd elektrolysiert wird.

Hier ist der Ort, von den grossen wissenschaftlichen und praktischen Erfolgen zu sprechen, die Moissan durch seine Arbeiten mit dem elektrischen Ofen erzielt hat <sup>3)</sup>. Hervorgehoben zu werden verdient die Darstellung des künstlichen Diamanten, die Gewinnung von Calciumcarbid, das allerdings lange vorher schon von Wöhler <sup>4)</sup> entdeckt worden war, und vieler anderen Carbide, die Reindarstellung von Chrom und anderer schwer schmelzbarer Metalle u. s. w. Die erste Darstellung des Carborundums, das ihm auch vielfach zugeschrieben wird, gebührt dem Amerikaner Acheson <sup>5)</sup>. Hier muss hervorgehoben werden, dass bei manchen dieser Versuche die Elektrizität nur zur Erzeugung hoher Temperaturen (von 3000 bis 4000°) dient, so dass diese Resultate auch in anderer Art erzielt werden können, indem man diese hohen Temperaturen neuerdings durch chemische Reaktionen erreichen kann. Es ist so ein ganz neues Gebiet entstanden: die Thermoindustrie, durch welche die Metallurgie schon grosse Förderung erfahren und noch zu erwarten hat. Älteren Datums ist die Verwertung des Knallgasgebläses zum Schmelzen und Bearbeiten des Platins <sup>6)</sup>, die Verbrennung des Kohlenstoffes und anderer Elemente, wie Silicium, Schwefel, Phosphor etc. mit Luft oder Sauerstoff bei hoher Temperatur zur Erzeugung noch höherer Temperaturen, wie im Hochofenprozess oder bei dem so ingeniosen Bessemerprozess, neu aber ist die Ausbildung dieser Methoden durch Goldschmidt zur Gewinnung von

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. **92**, 648.

<sup>2)</sup> D. R. P. vom Dezember 1887.

<sup>3)</sup> Le Four électrique, Paris 1897. Compt. rend. **115**, 988 u. 1031; **116**, 218, 1429; **117**, 425, 679; **118**, 320 u. 501 etc.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. **124**, 20.

<sup>5)</sup> Vergl. auch Schützenberger, Compt. rend. **114**, 1089.

<sup>6)</sup> Hare, Phil. Mag. 1847, 356; ferner Deville und Debray, Ann. Chim. Phys. (3) **56**, 385.

kohlefreien Metallen, wie Chrom, Mangan, Eisen, Nickel und sehr vielen Legierungen<sup>1)</sup>).

Wenn so die Erreichung hoher Temperaturen für die Zwecke unserer Wissenschaft und Technik nutzbar gemacht wurde, so haben andererseits auch die Bestrebungen, niedere Temperaturen zu erzielen, zu grossen Fortschritten und zu ungeahnten, wichtigen Resultaten geführt. Weit zurück liegt die Auffindung von dem Zusammenhang der Aggregatzustände und der kritischen Temperatur. Diese sind an anderen Orten (vergl. Vorträge S. 373) besprochen worden. Damals wurden auch die Resultate von Pictet, Cailletet und Wroblewsky über die Verdichtung der sogenannten permanenten Gase angegeben. Besonders wichtig waren die eingehenden Untersuchungen von Wroblewsky und Olszewski, die Sauerstoff und Stickstoff zuerst in einem statisch flüssigen Zustand hergestellt und viele ihrer Eigenschaften näher beschrieben haben<sup>2)</sup>. Von ihnen rührt auch jene Temperaturmessung durch Bestimmung der Spannung von Thermoströmen her, die sich jetzt einer grossen Anwendung erfreut<sup>3)</sup>. Bei den neuerdings zur Verflüssigung der Luft und anderer Gase ausgeführten Versuchen hat man übrigens Pictets Methode wieder verlassen und ist auf die von Cailletet zurückgegangen, indem man diese in eine dynamische oder kontinuierliche umwandelte, d. h. man benutzte die Ausdehnung und die dazu nötige innere Arbeit stark komprimierter Gase, um dadurch Temperaturerniedrigungen zu erzeugen. So hat Dewar<sup>4)</sup> bei seinen Versuchen, flüssige Luft darzustellen, durch festes Kohlendioxyd abgekühlte, auf 100 Atmosphären Druck komprimierte Luft durch Ausdehnung verflüssigt, während die neuere technische Methode darin besteht, dass man die Abkühlung ausschliesslich durch die Ausdehnung, welche in sehr sinnreicher Weise durch einen Gegenstromapparat verwertet wird, bewirkt. Mittels dieser Methode haben ziemlich gleichzeitig Linde<sup>5)</sup> in Deutschland und Hampson<sup>6)</sup> in England technisch brauchbare Apparate zur Gewinnung flüssiger Luft konstruiert.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **301**, 19; Zeitschrift f. Elektrochemie 1897/98 Heft 21.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. **20**, 243 u. 860 u. Wiener Akad. Ber. 1885, **91**, 667, Monatshefte **9**, 1067 (1888).

<sup>3)</sup> Vergl. Holborn u. Wien, Wied. Ann. **59**, 220 u. Ladenburg u. Krügel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1818.

<sup>4)</sup> Royal Institution 1878, 1883, 1884, 1885, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898 u. 1899.

<sup>5)</sup> Zeitschrift d. Vereines deutscher Ingenieure **39**, 1157 (1895).

<sup>6)</sup> Englisches Patent, April 1896.



Uebrigens hat die flüssige Luft in der Technik noch keine grossartige Verwendung gefunden. Man stellt daraus sehr billig nahezu reinen Sauerstoff dar und versucht, ihn in der Explosionstechnik oder zur Erzeugung hoher Temperaturen zu verwerten, doch lässt sich Endgiltiges darüber noch nicht sagen. Viel bedeutender sind die Erfolge, welche die flüssige Luft in wissenschaftlicher Hinsicht erungen hat.

Da ist zunächst zu erwähnen, dass es Dewar gelungen ist, damit den Wasserstoff <sup>1)</sup> und das Helium zu verflüssigen <sup>2)</sup>, die Luft, den Sauerstoff und den Wasserstoff in festem Zustande zu erhalten <sup>3)</sup> und somit fast alles zu erreichen, was in dieser Hinsicht möglich ist. Jetzt beschäftigt er sich damit, durch unter geringem Drucke siedenden Wasserstoff die Temperatur noch weiter zu erniedrigen, um dem absoluten Nullpunkt möglichst nahe zu kommen <sup>4)</sup>.

Von Wichtigkeit ist es auch, dass das Ozon, welches schon von Hautefeuille und Chappuis im Jahre 1882 mittels flüssigen Aethylens im flüssigen Zustande dargestellt wurde <sup>5)</sup>, durch flüssige Luft leicht in annähernd reinem Zustande erhalten werden kann, so dass Troost seinen Siedepunkt <sup>6)</sup> und Ladenburg <sup>7)</sup> seine Dichte feststellen konnten. Namentlich das letztere ist von Bedeutung, da das daraus abgeleitete Molekulargewicht  $O_3$  eines der schlagendsten Argumente für die ganze Molekulartheorie bildet und dieses, bisher nur durch Sorets Versuche bestimmt <sup>8)</sup>, doch nicht als endgiltig festgestellt betrachtet werden konnte.

Geradezu grossartig aber sind die Erfolge, welche dieses Hilfsmittel bei der Entdeckung neuer Elemente geliefert hat.

Als Lord Rayleigh das spez. Gewicht des Luftstickstoffes mit dem aus Ammoniak oder aus anderen Stickstoffverbindungen gewonnenen Stickstoff verglich, fand er einen Unterschied (in der 3. Decimale), der unmöglich einem Versuchsfehler zugeschrieben werden

---

<sup>1)</sup> Olszewski war übrigens der Erste, der flüssigen Wasserstoff dargestellt hat, *Comptes rendus* **101**, 238.

<sup>2)</sup> *Times*, 11. Mai 1898; *Phil. Mag.* **45**, 543; *Compt. rend.* **126**, 1408; *Ann. Chim. Phys.* (7) **14**, 145; *Proc. chem. Soc.* **14**, 129 u. 146.

<sup>3)</sup> *Brit. Assoc.* 1899.

<sup>4)</sup> *Proc. Royal Soc.* **64**. *Ann. Chim. Phys.* (7) **17**, 5.

<sup>5)</sup> *Compt. rend.* **94**, 1249.

<sup>6)</sup> *Ibid.* **126**, 1751.

<sup>7)</sup> *Ber. d. d. chem. Ges.* **31**, 2503, 2830; **32**, 221.

<sup>8)</sup> *Ann. d. Chem.* **138**, 45, Suppl. **5**, 148.

konnte<sup>1)</sup>. Er beschloss daher eine eingehende Untersuchung zur Feststellung der dem Luftstickstoff beigemengten Substanz, die er dann auch gemeinschaftlich mit W. Ramsay ausführte und die zur Entdeckung des Argons führte, eines Elementes, das, wie es scheint, nur sehr schwierig Verbindungen einzugehen im stande ist<sup>2)</sup>. Das Molekulargewicht, aus der Dichte bestimmt, führte zur Zahl 39,92<sup>3)</sup>, und da die Kundtsche Methode (vergl. Vorträge S. 320) das Gas als einatomig erscheinen liess, so hatte sein Atomgewicht dieselbe Grösse. Dadurch wird die Frage nach der Stellung dieses Elementes im periodischen System eine äusserst schwierige, da es neben das Kalium und zwar hinter dasselbe zu stehen kommt.

Ramsay fasste das Problem von einem sehr allgemeinen Standpunkt aus auf. Ihm erschien sehr wahrscheinlich, dass das Argon ein Glied einer ganzen Gruppe sei, von der er noch andere Glieder mit dem Stickstoff vergesellschaftlicht zu finden hoffte. So kam er unter anderem zur Untersuchung der aus Cleveit durch Erhitzen mit Schwefelsäure entstehenden Gase, welche Hillebrandt als Stickstoff angesehen hatte<sup>4)</sup>, und dies führte ihn zur Entdeckung des Heliums, dessen hellste Spektrallinie  $D_3$  ( $D_1$  und  $D_2$  sind die Na-Linien) Lockyer schon lange vorher im Spektrum der Sonnenphotosphäre aufgefunden hatte<sup>5)</sup>. Das Helium, dessen Atomgewicht 4 sich aus der Dichte und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in diesem Gase herleiten liess, war in jeder Beziehung ein Analogon des Argons, und damit war es für Ramsay klar, dass noch ein Element existieren müsse, welches mit dem Atomgewicht von etwa 20 vor das Natrium zu stellen sei, ebenso wie Helium vor Lithium und Argon vor Kalium, obgleich das Atomgewicht des letzteren vorläufig noch etwas grösser wie das des Kaliums gefunden ist<sup>6)</sup>, ähnlich wie beim Tellur, dessen Atomgewicht nach den neusten Bestimmungen grösser ist<sup>7)</sup> als das des Jods.

Ramsay stellt nun die weitere Entwicklung so dar<sup>8)</sup>, als ob seine, mit äusserster Energie und Anstrengung systematisch geleitete

---

<sup>1)</sup> Nature **60**, 512, 1892.

<sup>2)</sup> Rayleigh u. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **57**, 265. Zeitschrift f. phys. Chem. **16**, 344. Trans. Roy. Soc. 1895, **186**, 187. Berthelot, Comptes rendus **120**, 581 u. **129**, 71.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3121.

<sup>4)</sup> Bull. U. S. Geological Survey **78**, 43.

<sup>5)</sup> Nature **53**, 319.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3111.

<sup>7)</sup> Brauner, Journ. chem. Soc. 1895. I, 549.

<sup>8)</sup> Ibid. **31**, 3116.



Untersuchung erfolglos geblieben sei und ihn nur ein Zufall zu seinen weiteren Entdeckungen geführt habe. In Wirklichkeit ist aber ein solcher nicht vorhanden, denn auch die Untersuchung des Verdunstungsrückstandes der flüssigen Luft war nur ein Glied in jener Kette, das, wenn auch vielleicht ihm unbewusst, in seinen Gedankengang gehörte. — So wurde das Krypton entdeckt, dessen Molekulargewicht vorläufig zu 45 festgestellt wurde, das aber wahrscheinlich viel höher ist, da es noch mit leichteren Gasen, namentlich mit Argon gemengt war. Auch bei dem Krypton ist das Verhältnis der spez. Wärmen zu 1,66 bestimmt, und so liegt auch hier ein einatomiges Element vor, dessen Stellung im periodischen Systeme noch unbestimmt ist.

Des weiteren hat Ramsay durch systematische Fraktionierung des Argons<sup>1)</sup>, welches er durch flüssige Luft kondensierte, drei neue Körper gefunden, die er auch für Elemente hält: das Neon mit dem Atomgewichte 19,3 bis 19,5, das also offenbar zwischen Helium und Argon und vor das Natrium zu stellen ist, ferner das Xenon mit der Dichte 65 (auf  $H = 2$ ), die, wie Ramsay meint, sich bei weiterer Reinigung auf 81 erhöhen könnte, so dass es hinter das Br zu stehen käme und endlich das Metargon, ein leicht kondensierbares und sogar im festen Zustande zu erhaltendes Gas, welches das Spektrum des Kohlenoxydes zeigt, selbst wenn man es längere Zeit mit Sauerstoff gemengt dem elektrischen Funkenstrom aussetzt<sup>2)</sup>.

Wenn auch noch nicht alle Zweifel über die Einheitlichkeit und die elementare Natur dieser Gase gehoben sind<sup>3)</sup>, so gehören unzweifelhaft diese Untersuchungen zu den erfolgreichsten, die in den letzten 20 Jahren ausgeführt wurden. Die flüssige Luft hat dabei nicht nur als Ausgangsmaterial eine Rolle gespielt, Ramsay hat sie, oder eigentlich den durch sie dargestellten flüssigen Sauerstoff auch in sinnreicher Weise zur Trennung der verschiedenen neuen Elemente benutzt.

Die Frage nach der Stellung dieser „Elemente“ in der periodischen Reihe ist vielfach ventilirt und bis heute noch nicht endgiltig gelöst worden. Dagegen kann man schon jetzt sagen, dass, wenn auch durch diese neugefundenen Thatsachen unsere Ansichten hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Eigenschaften und Atomgewichten der Elemente modifiziert werden sollten, doch jedenfalls das periodische

---

1) Ibid. 31, 3117.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3119.

3) Vergl. Brauner, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 708.

Gesetz sich als geistiger Führer in diesem dunklen Gebiete vortrefflich bewährt hat.

So ungeahnte Entdeckungen auch hier gemacht wurden, so werden dieselben doch auf das Gesamtgebiet der Chemie nicht von erheblichem Einflusse sein, da voraussichtlich alle diese „Elemente“ sich dem Argon ähnlich zeigen und nur wenige Verbindungen eingehen werden. Daher darf man sagen, dass bedeutungsvoll in ihren Konsequenzen sich diese interessanten Untersuchungen vielleicht nicht erweisen werden und dass sie in dieser Hinsicht zurückstehen hinter anderen Arbeiten, welche nicht das Interesse so weiter Kreise geweckt haben.

Hier will ich zunächst an die Isolierung des Fluors durch Moissan im Jahre 1886 erinnern <sup>1)</sup>, ferner an die Entdeckung des Nickelkohlenoxyds und ähnlicher Verbindungen durch Mond <sup>2)</sup>, aber etwas näher eingehen auf die Durchforschung des Gebietes der Stickstoffchemie, das in den letzten Dezennien einen grossen Aufschwung genommen hat.

Dahin gehört die Entdeckung des Hydroxylamins durch Lossen, welche allerdings schon in eine weit frühere Zeit <sup>3)</sup>, 1865, fällt, deren Bedeutung aber erst nach und nach erkannt wurde, woran namentlich V. Meyers Arbeiten über die Oxime <sup>4)</sup> und deren Stereoisomerie <sup>5)</sup> einen wesentlichen Anteil haben.

Ferner ist hier die Darstellung des Phenylhydrazins durch E. Fischer zu erwähnen <sup>6)</sup>, dessen Wichtigkeit durch seine Aufschliessung der Zuckergruppe als eine hervorragende bezeichnet werden muss <sup>7)</sup>. Daran schliessen sich die schönen Arbeiten von Curtius, der das Hydrazin <sup>8)</sup> 1889 und die Stickstoffwasserstoffsäure <sup>9)</sup> 1890 entdeckte, deren Ausnutzung zu vielen Arbeiten schon geführt hat und

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. **103**, 202 u. 256.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. 1890, **1**, 749.

<sup>3)</sup> Zeitschrift f. Chem. **1**, 551. Ann. d. Chem., Suppl. VI 220; **160**, 242; **161**, 347 etc.

<sup>4)</sup> Meyer u. Janny, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1324; Janny, *ibid.* **15**, 2778; Petraczek, *ibid.* **16**, 170; Meyer, *ibid.* **16**, 822; Petraczek, *ibid.* **16**, 823 etc.

<sup>5)</sup> H. Goldschmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2176; Auwers u. Meyer, *ibid.* **21**, 784, 3150; **22**, 537 etc.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 589; vergl. auch Strecker u. Roemer, *ibid.* **4**, 784 u. Zeitschrift f. Chem. 1871, **7**, 481.

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 579.

<sup>8)</sup> Curtius u. Jay, Journ. prakt. Chem. **39**, 27.

<sup>9)</sup> Curtius, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3023.

noch führen wird. Erwähnenswert sind auch die Untersuchungen von Thiele<sup>1)</sup>, der unter anderem eine bequeme und technisch verwertbare Methode zur Herstellung von Hydrazin auffand und von Raschig<sup>2)</sup>, der die Schwefelstickstoffsäuren aufklärte und dabei die heute benutzte Methode zur Gewinnung von Hydroxylamin auffand.

Weiter auf diesen Gegenstand einzugehen, scheint mir nicht der Ort, da es sich doch um einen geschichtlichen Ueberblick handelt, wobei nur die Dinge in den Vordergrund treten dürfen, welche von allgemeiner Bedeutung sind.

So darf denn hier an eine für die Chemie und die Landwirtschaft epochemachende Entdeckung Hellriegels erinnert werden<sup>3)</sup>, wonach die Leguminosen, besonders die Lupinen unter dem Einflusse niedriger Organismen den Stickstoff der Luft zu assimilieren vermögen. Dabei darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass Berthelot schon vorher die Assimilation des freien Stickstoffes behauptet hatte<sup>4)</sup>.

In einem gewissen Gegensatze dazu steht der von Buchner geführte Nachweis, dass Gärung auch ohne lebende Organismen, durch den Hefepresssaft (Zymase) möglich ist<sup>5)</sup>.

Eingehendere Betrachtung verdient eine Studie van't Hoff's, in welcher der Begriff und die Bedeutung der Umwandlungstemperatur klargelegt werden<sup>6)</sup>. Van't Hoff wird dazu durch den Vergleich chemischer Reaktionen mit den Uebergängen zwischen den Aggregatzuständen geführt, doch kann man zu denselben Auffassungen auch durch die Phasentheorie gelangen (kondensierte Systeme).

Schon seit St. Claire Deville betrachtet und behandelt man die Dissociationserscheinungen analog denen der Verdampfung. Jetzt zeigt van't Hoff, dass es auch Reaktionen gibt, die dem Schmelzprozess vergleichbar sind, und bei denen ein fester Temperaturpunkt die Scheide bildet zwischen zwei chemisch differenten Zuständen. Dieser fixe Temperaturpunkt wird Umwandlungstemperatur genannt und van't Hoff zeigt zunächst die Richtigkeit seiner Auffassung bei der Entstehung von Doppelsalzen (Astrakanit), bei der Bildung allotroper

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **270**, 1; **273**, 133; Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2598 u. 2645 etc.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **241**, 161.

<sup>3)</sup> Hellriegel u. Wilfahrt, Biederm. Centr. **18**, 179.

<sup>4)</sup> Compt. rend. **106**, 569.

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 117, 1110, 2668 etc.

<sup>6)</sup> Van't Hoff u. Deventer, *ibid.* **19**, 2142.

Modifikationen (Schwefel) und bei der Spaltung von Racemkörpern (traubensaures Natron-Ammoniak).

Viel ausführlicher hat er diesen Gegenstand später in einer wichtigen Monographie<sup>1)</sup>: „Ueber Bildung und Spaltung von Doppelsalzen“ behandelt, worin er die Theorie dieses Gegenstandes und die Methoden der experimentellen Bestimmung der Umwandlungstemperatur auseinandersetzt.

Sehr wichtige Anwendungen haben diese Untersuchungen gefunden für die Erklärung der ozeanischen Ablagerungen<sup>2)</sup> und der Pasteurschen Spaltmethoden racemischer Verbindungen.

Dies führt uns direkt in das Gebiet der Stereochemie, deren Aufstellung allerdings schon weit zurückliegt, die aber neuerdings eine solche Bedeutung erlangt hat, dass ich hier darauf eingehen muss.

Begründet wurde diese Theorie bekanntlich von van't Hoff<sup>3)</sup> und Le Bel<sup>4)</sup>, die unabhängig voneinander und fast gleichzeitig den Gedanken aussprachen, dass nur solche Substanzen im flüssigen oder gelösten Zustand auf das polarisierte Licht wirken (optische Aktivität besitzen), die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, d. h. ein Kohlenstoffatom, welches mit seinen vier Valenzen an vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden ist. Dieser Satz hat insofern volle thatsächliche Berechtigung, als alle bisher bekannten optisch wirksamen Stoffe asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Dabei ist aber zu beachten, dass durchaus nicht alle Körper, welche asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, Drehungsvermögen besitzen. Dieses bildet aber nur eine scheinbare Ausnahme, da vorausgesetzt werden darf, dass solche Körper entweder racemisch sind, wie die Traubensäure und nach den von Pasteur aufgefundenen Methoden<sup>5)</sup> in ihre enantiomorphen Bestandteile gespalten werden können, oder dass sie Gemenge zu gleichen Teilen solcher Spiegelbilder sind, oder dass sie schliesslich Mesoverbindungen sind, d. h. sich wie die Mesowinsäure verhalten. Ferner wird gezeigt, dass die Anzahl der isomeren

---

<sup>1)</sup> Deutsche Uebersetzung von Dr. Paul, Leipzig 1897.

<sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber. 1897, 1898, 1899.

<sup>3)</sup> La chimie dans l'espace 1875, Rotterdam. Deutsche Bearbeitung von Herrmann, Braunschweig 1877. Vergl. auch die Lagerung der Atome im Raume, II. Aufl. Braunschweig 1894.

<sup>4)</sup> Bullet. soc. chim. (2) 22, 337.

<sup>5)</sup> Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, Paris 1864. Deutsche Uebersetzung von M. u. A. Ladenburg in Ostwalds Klassikern.



Formen gleich  $2^n$  ist, wenn  $n$  asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, dass diese Zahl sich aber verringert, wenn die Formel symmetrisch ist. Nur in dem letzteren Fall können Mesoverbindungen, d. h. inaktive Verbindungen, die durch innere Kompensation entstanden sind, auftreten.

Zunächst wurde diese Theorie nur in vereinzeltten Fällen geprüft, unter anderem durch die Spaltung einer Reihe von Alkoholen durch Pilze, welche Le Bel gelang <sup>1)</sup>, und durch die Spaltung des synthetischen Coniins <sup>2)</sup>, welche insofern eine gewisse Bedeutung hat, als hier zum ersten Mal eine aktive Base hergestellt wurde. Einer systematischen Prüfung im grossen Stil aber ward die Theorie unterzogen, als E. Fischer seine berühmten Synthesen in der Zuckergruppe ausführte <sup>3)</sup>.

Dass die Theorie dieses Experimentum crucis bestand, dass es dem Scharfsinn Fischers sogar gelang, die Konfiguration der einzelnen Hexosen festzustellen <sup>4)</sup>, ohne dabei auf Widerspruch zu stossen, ist geradezu erstaunlich, namentlich wenn man die neueren Versuche Waldens in Betracht zieht <sup>5)</sup>, wonach es möglich ist, durch einfache chemische Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur von einem aktiven Körper in seinen Antipoden überzugehen.

Auf die Anwendung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs bei Molekülen mit doppelt gebundenem Kohlenstoffe, die auch van't Hoff bereits gegeben, die aber weniger Beachtung gefunden hatte, hat dann sehr ausdrücklich Wislicenus <sup>6)</sup> hingewiesen, der durch seine früheren, ausgedehnten Untersuchungen über Milchsäure <sup>7)</sup> den Anstoss zu stereochemischen Betrachtungen gegeben hatte.

Seine und seiner Schüler Arbeiten <sup>8)</sup> haben jedenfalls sehr wertvolle Beiträge zur Aufklärung dieser merkwürdigen Isomerien gegeben, welche seit der Entdeckung der Fumar-<sup>9)</sup> und Maleinsäure<sup>10)</sup> sehr viele

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. **87**, 213; **89**, 312. Bull. soc. chim. (3) **7**, 551. Compt. rend. **92**, 532.

<sup>2)</sup> Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2578. Ann. d. Chem. **247**, 83.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2114 u. **27**, 3189.

<sup>4)</sup> Ibid. **24**, 1836 u. 2688.

<sup>5)</sup> Ibid. **28**, 2766; **29**, 133; **30**, 2795 u. 3164.

<sup>6)</sup> Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig 1887.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. **125**; **128**; **133**; **146**; **166** u. besonders **167**, 345.

<sup>8)</sup> Ann. d. Chem. **246**, 53; **248**, 1 u. **281**, 310; **250**, 224; **272**, 1; **274**, 99.

<sup>9)</sup> Pfaff in Berzelius' Jahresber. 1828, 216.

<sup>10)</sup> Pelouze, Ann. Chem. **11**, 263.

Chemiker und selbst Kekulé<sup>1)</sup> vergeblich angestrebt hatten. Doch sind in diesem Gebiete noch manche nicht aufgeklärte Widersprüche vorhanden, wie namentlich Michael<sup>2)</sup> und Anschütz<sup>3)</sup> gezeigt haben. Andererseits muss aber zugegeben werden, dass durch van't Hoff's Theorie eine sehr einleuchtende Erklärung für die bei der Oxydation von Fumarsäure und Maleinsäure entstehenden Produkte<sup>4)</sup> möglich wird.

Wichtig und interessant sind auch die Anwendungen der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom auf ringförmige Gebilde, deren Grundlagen auch von van't Hoff<sup>5)</sup> entwickelt worden waren, deren Bedeutung aber erst vollkommen anerkannt wurde, als Baeyer seine ausgedehnten Untersuchungen über hydroaromatische Körper, namentlich über Hydrophthalsäuren veröffentlichte<sup>6)</sup>.

Wenn dabei auch seine Absicht war, Schwächen der Theorie aufzufinden und diese selbst zu modifizieren, so haben seine Arbeiten doch zu einer weiteren Kräftigung derselben geführt. Ausserdem gebührt ihm das Verdienst<sup>7)</sup>, dabei die sogenannte Spannungstheorie aufgestellt zu haben, die sich schon in vielen Fällen als nützlich erwiesen hat.

Ueberhaupt muss betont werden, dass die grossartigen Erfolge, welche die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs gezeitigt hat, die Anregung gab, stereochemische Betrachtungen weiter und weiter einzuführen. Dahin gehören die zahlreichen Arbeiten, welche sich mit dem Ausbleiben gewisser Reaktionen beschäftigen und dieses durch sterische Gründe erklären<sup>8)</sup>, unter denen die Untersuchungen V. Meyers<sup>9)</sup> über Esterbildung die bekanntesten sind. Ferner gehört hierher die Lehre vom asymmetrischen Stickstoff.

Grundlegend dafür waren die Arbeiten von Hantzsch und

---

1) Ann. d. Chem. Suppl. **2**, 111. Zeitschrift f. Chem. (2) **3**, 654.

2) Journ. prakt. Chem. **38**; **43**; **46**; **52** etc.

3) Ann. d. Chem. **254**, 168.

4) Kekulé u. Anschütz, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2105 u. **14**, 713.

5) La chimie dans l'espace.

6) Ann. d. Chem. **245**, 103; **251**, 257; **256**, 1; **258**, 1 u. 145; **266**, 169; **269**, 245; **276**, 255.

7) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2278.

8) Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1915 u. **18**, 1825. Jacobson, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1219; **25**, 992; **26**, 681 u. 699 etc. Pinner, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2917. Küster u. Stallberg, Ann. d. Chem. **278**, 207.

9) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 510, 1580, 3140; **28**, Ref. 301 u. 916; **29**, 830 etc.



Werner<sup>1)</sup>, welche die damals schon bekannten Isomerien bei den Oximen zu erklären vermochten. Später hat Hantzsch diese Anschauungen ausgedehnt und zur Erklärung der isomeren Hydrazone<sup>2)</sup> und Diazverbindungen<sup>3)</sup> verwertet. — Allerdings wurde durch diese Untersuchungen nur geometrische Isomerie bei Stickstoffkohlenstoffverbindungen erwiesen. Dass der asymmetrische Stickstoff auch optische Aktivität erzeugen, respektive beeinflussen kann, ist von Le Bel<sup>4)</sup> und von Ladenburg<sup>5)</sup> nachzuweisen versucht worden. Allerdings haben beide Untersuchungen Angriffe erfahren<sup>6)</sup>, doch haben Beide die Richtigkeit ihrer Resultate feststellen können<sup>7)</sup>.

Sehr viel gestritten wurde auch über die Bedeutung der Racemie, deren Verständnis erst durch die Einführung des Begriffes der Umwandlungstemperatur (s. o.) und durch die Erkenntnis der Analogie zwischen Racemkörpern und Doppelsalzen möglich wurde. Immerhin blieb die wichtigste Spaltmethode der Racemkörper, die durch optisch aktive Substanzen, so lange ein Rätsel, als man die Existenz partiell racemischer Körper leugnete<sup>8)</sup>. Nachdem aber Ladenburg gezeigt hatte, dass solche Verbindungen zweifellos existieren<sup>9)</sup> und nachdem für dieselben auch eine Umwandlungstemperatur nachgewiesen worden war<sup>10)</sup>, ist jede Schwierigkeit gehoben.

Auch die viel umstrittene Frage, wie man einen wahren Racemkörper (chemische Verbindung) von dem Gemenge der aktiven Kom-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 11. Werner, Räumliche Anordnung in stickstoffhaltigen Molekülen 1890. Vergl. übrigens die früher veröffentlichten Arbeiten von Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. **37**, 49; u. Brush u. Marsh, Journ. chem. soc. Trans. 1889, 656; u. besonders van't Hoff, Ansichten über organische Chemie, Braunschweig 1878.

<sup>2)</sup> Fehrlin u. Krause, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1574 u. 3617; Hantzsch u. Kraft, *ibid.* **24**, 3511; Marckwald, *ibid.* **25**, 3100.

<sup>3)</sup> *Ibid.* **27**, 1702, 1726, 1857, 2099, 3527, 2968; **28**, 741, 1124, 1734 etc.

<sup>4)</sup> Compt. rend. **112**, 724.

<sup>5)</sup> Berl. Akad. Ber. 1892, 1067. Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 854; **27**, 853 u. 859.

<sup>6)</sup> Marckwald u. Droste Huelshoff, *ibid.* **32**, 560. Wolfenstein, *ibid.* **29**, 1956.

<sup>7)</sup> Le Bel, Compt. rend. 1899, 548. Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2706.

<sup>8)</sup> E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3226. Landolt, Drehvermögen 2. Aufl. p. 85.

<sup>9)</sup> Ladenburg u. Herz, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 937. Ladenburg u. Doctor, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1969.

<sup>10)</sup> Ladenburg u. Doctor, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 50.

ponenten unterscheiden könne, kann jetzt wohl als gelöst betrachtet werden <sup>1)</sup>).

Zweifellos ist die Aufstellung und Durchbildung der Stereochemie, welche Bezeichnung übrigens von V. Meyer <sup>2)</sup> herrührt, das Wichtigste, was in der organischen Chemie in den letzten zwei Decennien geleistet wurde. Sie hat für diese Zeit eine ähnliche Bedeutung wie die Aufstellung und Durchführung der aromatischen Theorie für die vorausgehenden 20 Jahre. Immerhin sind aber auch ausserdem wichtige Untersuchungen in der organischen Chemie zu verzeichnen.

Von allgemeiner Bedeutung ist die Einführung des Begriffs der Tautomerie oder Desmotropie. Derselbe wurde 1885 von Laar aufgestellt <sup>3)</sup> und zwar auf Grund einiger Beobachtungen und Bemerkungen von Zincke <sup>4)</sup>. Tautomer nennt man nach Laar eine Verbindung, für die man nach ihren Umsetzungen zwei oder mehr Strukturformeln annehmen kann. Ein sehr bekanntes Beispiel dafür bietet der Acetessigester, der bald nach der Ketoformel  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , bald nach der Enolformel  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{:CHCOOC}_2\text{H}_5$  reagiert. Ueber derartige Körper, die in grosser Zahl bekannt sind, liegen zahlreiche Untersuchungen vor, von denen die von W. Wislicenus <sup>5)</sup>, Claisen <sup>6)</sup> und Knorr <sup>7)</sup> die bekanntesten sind. Ob bei einem desmotrop vorkommenden Körper dieser als ein Gemisch zweier (oder mehrerer) Substanzen aufzufassen ist (Laar), oder ob die Formen fortwährend ineinander übergehen (durch Oscillationen, Kekulé, oder fliessende Bindungen, Knorr <sup>8)</sup>), oder ob schliesslich bei gewissen Bedingungen die eine, bei anderen die zweite Form die beständige ist, darüber gehen die Ansichten noch sehr auseinander.

Der systematisch und theoretisch fast abgeschlossenen Untersuchung der Zuckergruppe ist schon gedacht worden (s. p. 19). Die Gruppe der Harnsäure, die so lange der Aufklärung und der Synthese

---

<sup>1)</sup> Roozeboom, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 537. Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 864.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 568.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 648 u. **19**, 730; vergl. auch Butlerow, Ann. Chem. **189**, 76.

<sup>4)</sup> Ibid. **17**, 3030.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. **291**, 147.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **291**, 25.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. **293**, 70.

<sup>8)</sup> Ann. d. Chem. **279**, 188.

sich widersetzte, ist nun vollständig und zwar hauptsächlich durch E. Fischers<sup>1)</sup> synthetische Untersuchungen aufgeklärt<sup>2)</sup>.

Auch der hydroaromatischen Körper wurde schon gedacht (S. 20), doch sind die Terpene noch nicht erwähnt. Früher bildeten sie das verworrenste Gebiet der organischen Chemie. Jetzt ist deren Systematik gelungen durch die ausgedehnten und sorgfältigen Arbeiten Wallachs<sup>3)</sup>. Doch fehlt noch das Wichtigste, die Aufklärung der Konstitution, die trotz einiger glücklicher Anläufe Baeyers<sup>4)</sup>, welche zu Synthesen terpenähnlicher Verbindungen führten, noch nicht gelungen ist.

Wichtig ist auch die Entdeckung der Jodo-, Jodoso- und Jodiumverbindungen, die wir Willgerodt<sup>5)</sup> und V. Meyer<sup>6)</sup> verdanken. Sie lehrten Neues über die Natur des Jods. Von grosser Bedeutung für die Medizin war die Entdeckung des Antipyrins durch Knorr<sup>7)</sup>; gleichzeitig wurde dadurch auch die Pyrazolgruppe abgeschlossen<sup>8)</sup>.

Von technischer Wichtigkeit ist die Darstellung der sogenannten substantiven Azofarbstoffe geworden<sup>9)</sup> und die des synthetischen Indigos nach einer von Heumann aufgefundenen Methode<sup>10)</sup> verspricht es zu werden. Neuerdings kommen schon grosse Mengen von künstlichem Indigo im Handel vor. Grosse Fortschritte sind auch gemacht worden in der Herstellung künstlicher Riechstoffe. Das Vanillin ist schon vor längerer Zeit synthetisch dargestellt worden, hierher gehört ferner die Gewinnung des Piperonals<sup>11)</sup> (Heliotropins), vor allem aber die Synthese des Jonons durch Tiemann und Krüger<sup>12)</sup>.

Dieser Bericht über die jüngsten Phasen in der Entwicklung

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 549, 559, 1839, 1846, 2220, 2226, 2400, 3009; **31**, 104, 431, 542, 2550, 2619, 2622; **32**, 435.

<sup>2)</sup> Vergl. übrigens Grimaux, Ann. Chim. Phys. (5) **11**, 356 u. **17**, 276. Horbaczewsky, Monatshefte d. Chem. 1882, 796; 1885, 356; 1887, 201. Behrend u. Roosen, Ann. d. Chem. **251**, 235.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **225** bis **306** (46 Abhandlungen).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **278**, 288; Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 232.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **33**, 154; Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3495 u. **26**, 1802.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2632; **26**, 1354; **27**, 1592; **28**. Ref. 80.

<sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **17**, Pat. p. 148 u. 149. Ferner p. 2032 etc.

<sup>8)</sup> Ann. **279**, 188; **293**, 1.

<sup>9)</sup> D. R. P. 32958, 1884.

<sup>10)</sup> Ber. chem. d. d. Ges. **23**, 3043, 3431.

<sup>11)</sup> Ann. d. Chem. **152**, 25.

<sup>12)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2675; **28**, 1754.

unserer Wissenschaft soll übrigens nicht geschlossen werden, ohne der wertvollen, wenn auch nicht abgeschlossenen Arbeiten zu gedenken, welche unter Friedels Leitung ausgeführt wurden und die Herstellung einer neuen Nomenklatur in der organischen Chemie bezweckten<sup>1)</sup>. Ist es auch noch nicht möglich geworden, das System auf die ringförmigen Gebilde auszudehnen, so enthält es doch in den bereits vorhandenen Prinzipien sehr viel Gutes und Wertvolles.

---

<sup>1)</sup> Vergl. den Bericht von Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1595.











UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 104347635

